

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
1. SEPTEMBER 1931

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 532 654

KLASSE 120 GRUPPE 25

S 93657 IVa/120⁴

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 20. August 1931

Société Anonyme M. Naef & Cie in Genf, Schweiz

Verfahren zur Darstellung von cyclischen ungesättigten Ketonen
mit mehr als neun Ringgliedern

Zusatz zum Patent 441 273

Patentiert im Deutschen Reiche vom 31. August 1929 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 12. Juni 1925.

Die Priorität der Anmeldung in der Schweiz vom 9. Oktober 1928 ist in Anspruch genommen.

Im Hauptpatent 441 273 ist ein Verfahren zur Gewinnung der carbocyclischen Ketone mit mehr als neun Ringgliedern beschrieben, und zwar bezieht sich dieses Verfahren auf die gesättigten Ketone.

Es wurde nun gefunden, daß man dieses Verfahren auch zur Darstellung ungesättigter Ketone mit mehr als neun Ringgliedern anwenden kann, wenn man ein Metallsalz eines der Metalle der dritten oder vierten Gruppe des periodischen Systems (Aluminium- und Titangruppe) einschließlich der seltenen Erdmetalle oder des Uranyls von einer ungesättigten Dicarbonsäure, die wenigstens elf Kohlenstoffatome in einer Normal-
kette und die beiden Carboxylgruppen an den Enden der Kette enthält, auf 300 bis 500° erhitzt.

Die erhaltenen Ketone besitzen einen Geruch, der praktisch dem des Moschus oder des Zibets vollständig entspricht. Sie können daher sowohl als Riechstoffe als auch zur Herstellung anderer technisch wichtiger Verbindungen verwendet werden.

Beispiel 1

82 g Yttriumsalz der Pentadecen-(7-)dicarbonsäure-(1, 15) werden vorzugsweise im Vakuum auf 300 bis 500° erhitzt. Das erhaltene Destillat wird der fraktionierten Destillation unterworfen, die 11,2 g betragende Fraktion, die bei 110 bis 170° (0,5 mm) übergeht, wird mit Semicarbazid oder einem anderen zur Abscheidung der Ketone gewöhnlich verwendeten Reagens behandelt.

Das Cyclohexadecen-8-on-1 wird gewonnen durch Einwirkung von Säuren auf das Semicarbazon, das durch Kristallisieren aus Alkohol gereinigt wird und bei 181° C schmilzt (7,5 g).

Das reine Keton schmilzt bei 22°, sein Siedepunkt liegt bei 193° (19 mm). Ausbeute 6 g = 10% der Theorie.

Beispiel 2

37 g Thoriumsalz der Hexadecen-(8-)dicarbonsäure-(1, 16) werden vorzugsweise im Vakuum auf 300 bis 500° erhitzt; das er-

haltene Destillat wird der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die bei 120 bis 180° (0,5 mm, 5,1 g) übergehende Fraktion in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise behandelt wird.

Das auf diese Weise gewonnene Cycloheptadecen-(9-)on-(1) ist identisch mit dem Zibeton. Ausbeute 1,8 g.

Beispiel 3

45 g Uranylsalz der Pentadecen-(7-)dicarbonsäure-(1, 15) werden entsprechend den Angaben des Beispiels 1 behandelt, wobei man in gleicher Weise 1,1 g des Cyclohexadecen-(8-)on-(1) erhält.

Beispiel 4

75 g Ceriumsalz der Hexadecen-(8-)dicarbonsäure-(1, 16) werden entsprechend den

Angaben der Beispiele 1 und 2 behandelt, wobei man 6,5 g des Cycloheptadecen-(9-)on-(1) erhält.

PATENTANSPRUCH:

Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Patent 441 273 zur Darstellung von cyclischen ungesättigten Ketonen mit mehr als neun Ringgliedern, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Metallsalz eines der Metalle der dritten oder vierten Gruppe des periodischen Systems (Aluminium- und Titangruppe) einschließlich der seltenen Erdmetalle oder des Uranyls von einer ungesättigten Dicarbonsäure, die wenigstens elf Kohlenstoffatome in einer Normalkette und die beiden Carboxylgruppen an den Enden der Kette enthält, auf 300 bis 500° erhitzt.